RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

## MINISTÈRE

DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 7.

Classification internationale:

(2) No. 252 (2) No. 252 (3) No. 252 (4) No. 252 (4) No. 252 (5) No. 252 (6) No

Procédé de préparation de peaux animales en vue du tannage.

Société dite: ÖSTERREICHISCHE STICKSTOFFWERKE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Autriche.

Demandé le 17 juin 1955, à 14<sup>h</sup> 10<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 23 juillet 1956. — Publié le 19 novembre 1956.

(Demande de brevet additionnel déposée en Autriche le 24 juin 1954, au nom de la demanderesse.)

Lors de la préparation de peaux ou de peaux dépilées en vue du tannage, on a constaté que la séparation par dissolution de ce qui est dénommé la « base de la peau » (albumines non structurelles) peut être assurée d'une façon particulièrement avantageuse en utilisant, au lieu des compositions enzymiques usuelles jusqu'à présent, des acides mercaptiques, en particulier de l'acide thioglycolique. L'utilisation de ce nouvel agent de déchaulage permet d'obtenir une séparation remarquable par dissolution des globulines non structurelles, en évitant tout effet secondaire nuisible comme, par exemple, l'attaque des fibrilles de la matrice collagénique. On obtient même ainsi le plus souvent, sans aucun traitement mécanique (écharnage) ultérieur au tannage, comme cela est le cas habituellement, un cuir avec un rendement pondéral beaucoup plus élevé et avec une proportion de rebuts beaucoup plus faible, et présentant avant tout une plus grande résistance.

Des recherches ont montré, de façon inattendue, que ce remarquable effet de déchaulage ou mordançage non seulement peut être obtenu à l'aide des acides mercaptiques et de leurs sels solubles dans l'eau, mais que ces propriétés intéressent un groupe de substances dont la caractéristique fondamentale réside dans la présence du groupe SH.

Ces substances, qui peuvent remplacer les agents de déchaulage utilisés jusqu'à présent, forment d'une façon générale des composés mercaptiques solubles dans l'eau ou rendus solubles dans l'eau par substitution à l'aide de groupes hétéropolaires ou par formation de sels, de formule générale RSH, dans laquelle R désigne un radical organique contenant au maximum 14 atomes de carbone, qui peut être substitué par un ou plusieurs groupes fonctionnels contenant de l'oxygène et (ou) de l'azote et (ou) du soufre, à l'exception du groupe acide car-

boxylique. Ainsi par exemple, RSH peut désigner: des esters ou amides d'acides mono- ou polymercaptiques, comme par exemple la thioglycolamide des alcools mercaptiques organiques comme par exemple la thioglycérine ou le dimercaptopropanol, ou encore des mercaptoamines organiques comme par exemple la mercaptoéthylamine ou des mercaptoamino-alcools organiques comme par exemple la N-oxyéthyl-\(\beta\)-mercaptoéthylamine ou bien également des composés mercaptiques organiques contenant des groupes acide sulfonique comme par exemple l'acide mercaptobenzènesulfonique ou l'acide dimercaptonaphtalinedisulfonique, ou enfin des composés mercaptiques contenant des radicaux urée, uréthane, ou guanidine, sous cette forme ou substitués de façon additionnelle par d'autres radicaux organiques, pour autant que le nombre total des atomes de carbone ne dépasse pas 14, et que les composés soient solubles dans l'eau dans le sens correspondant à la définition précédente.

On peut utiliser comme sels des acides mercaptosulfoniques les sels de corps alcalins (de préférence les sels d'ammonium) mais également des sels des bases usuelles, organiques ou minérales, capables de former des sels. On peut citer par exemple comme bases organiques pour la formation des sels la méthylamine, la diméthylamine, la triméthylamine, la diéthylamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine et la pipéridine.

On doit indiquer ici que l'effet kératolytique connu de composés contenant le groupe SH, à savoir le ramollissement de la substance des poils, ne permettait en aucun cas de supposer ou de penser que ces composés contenant le groupe SH permettaient de séparer justement par dissolution les globulines non structurelles du tissu sous-cutané, qui ne sont pas comparables à la kératine des poils, et ceci d'une façon aussi remarquable, sans que la

6 - 41224

Prix du fascicule: 100 francs.

substance de la peau proprement dite formant le cuir (le collagène) en subisse une influence défavorable.

On entend ici par le terme « base de la peau », pour différencier ce terme du collagène et de la kératine des poils ainsi que de l'épiderme en soi, la somme ou combinaison de tous les constituants de la peau qui sont gênants pendant la préparation du cuir et indésirables dans le cuir terminé, comme les papilles fibreuses et les papilles vasculaires du derme, les enveloppes des glandes de la base des poils (glandes sébacées et sudoripares) ainsi que les restes de l'épiderme et des bulbes pileux, en bref le tissu sous-cutané non fibreux qui est encore présent dans la matrice collagénique après le pilage et le décharnage et qui donnerait lors du tannage un cuir dur et cassant.

Des recherches ont montré que le traitement tel que le prévoit l'invention à l'aide des composés mercaptiques précités peut être combiné à un traitement à l'aide des agents de déchaulage fermentatifs usuels et connus, sans inconvénient en ce qui concerne l'effet de ces derniers. Par suite, même dans les cas où l'on doit utiliser également pour une raison quelconque des compositions pancréatiques, l'effet de dissolution de la « base de la peau » de ces substances est très nettement amélioré de même que le produit final, à savoir le cuir tanné.

Les conditions de travail dépendent naturellement dans une large mesure du type des peaux dépilées à traiter et de leur traitement préalable. D'une façon générale, les quantités utilisées représentent environ de 0,1 à 5,0 % du poids des peaux dépilées.

Le traitement des peaux dépilées avec des composés mercaptiques de ce type est effectué aux températures ambiantes ou bien à des températures légèrement plus élevées. Dans ce dernier cas, on doit respecter les limites de températures supérieures qui sont indiquées généralement comme températures maxima que peuvent supporter les peaux.

On effectue la mise en œuvre du procédé suivant l'invention de préférence avec des peaux dépilées déjà ramollies et chaulées, après le chaulage ou pelanage, le déchaulage, la neutralisation et l'épilage ou le décharnage complet, dans un bain particulier. Le procédé n'a donc aucun rapport avec le ramollissement des poils et l'épilage. On sait d'une façon générale que le chaulage, dans lequel la substance à base de kératine de la peau, en particulier les poils, sont éliminés, n'attaque absolument pas en pratique la « base de la peau », donc les globulines non structurelles constituant une gêne très importante lors du tannage. Ces globulines ne sont dissoutes rapidement et complètement que par l'action des composés mercaptiques précités.

Les exemples de mise en œuvre suivants faciliteront la compréhension de l'invention : Exemple 1. — On traite à une température contrôlée maximum de 36 °C, pendant une heure, 100 kg de peaux dépilées déchaulées de la façon usuelle avec 200 kg d'un bain contenant 0,45 kg de thioglycolamide (substance à 97 %) correspondant à 0,153 kg de groupe SH (ce qui donne 0,076 % de SH dans le bain) et 0,5 kg de sulfate d'ammonium. On règle alors le pH du bain entre 7 et 8.

Exemple 2. — On traite à une température contrôlée maximum de 36 °C, pendant une heure, 100 kg de peaux dépilées déchaulées de la façon usuelle avec 200 kg d'un bain contenant 0,5 kg de thioglycérine et 0,5 kg de sulfate d'ammonium. Le pH du bain est compris entre 7 et 8.

Dans tous les cas, l'effet de dissolution de la « base de la peau » est meilleur qu'avec un agent de déchaulage à base de ferments seul.

Dans les deux exemples indiqués, on obtient après tannage au chrome usuel un cuir dont la fleur est plus serrée et plus fine, comme le montrent des essais corespondants avec la même peau en utilisant des ferments usuels du commerce. Le cuir une fois terminé est remarquablement doux, tout en présentant une résistance très satisfaisante, et dans un grand nombre de cas le côté chair est plus facile à polir à cause de la décomposition plus réduite des peaux dépilées lors de la séparation de la « base de la peau » par dissolution, et il présente un aspect plus serré analogue au daim.

## RÉSUMÉ

1º Procédé de préparation de peaux animales de préférence déjà épilées pour le tannage consistant à traiter, pour dissocier les albumines non structurelles de la peau (globulines, « base ») qui sont gênantes pendant la préparation du cuir tout en respectant au maximum la substance de la peau (collagène) les peaux prétraitées avec des composés mercaptiques organiques de formule générale RSH solubles dans l'eau ou rendus solubles dans l'eau par substitution avec des groupes hétéropolaires ou par formation de sels, et dans lesquels R désigne un radical organique contenant au maximum 14 atomes de carbone, qui peut être substitué éventuellement par un ou plusieurs groupes fonctionnels contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre, à l'exception du groupe acide carboxylique.

2º Modes de mise en œuvre de ce procédé, présentant les particularités conjugables suivantes :

- a. On effectue le traitement à la température ambiante ou à une température légèrement plus élevée:
- b. On utilise les composés mercaptiques en une quantité allant jusqu'à 5 % environ du poids des peaux dépilées;

—·3 —

[1.126.252]

c. On obtient les sels à l'aide de bases organiques ou minérales;

d. On effectue le traitement à l'aide de compo-

sés de formule RSH du type précité en combinaison avec des agents de déchaulage fermentatifs du type usuel.

Société dite : ÖSTERREICHISCHE STICKSTOFFWERKE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procurstion :

Cabinet MAULYAULT.

inis Lade Riauk (nabto)